

REDISTRIBUTION**

Assignee: RHODIA CHIMIE, 25, quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, FR
(RHOD)

Inventor: CARDINAUD, Denis, 10, rue de Delle, F-69100 Villeurbanne, FR
COLIN, Pascale, 3, impasse Marc Seguin, F-69680 Chassieu, FR

Agent: Trolliet, Maurice, RHODIA SERVICES, Direction de la Propriete
Industrielle, CRIT-Carrieres - BP 62, 69192 Saint-Fons Cedex, FR

Language: FR

Application: EP 1998917239 A 19980326 (Local application)

WO 1998FR611 A 19980326 (PCT Application)

Priority: FR 19974019 A 19970327

Related Publication: WO 1998043985 A (Based on OPI patent)

Designated States: (Regional Original) DE FR GB

Original IPC: C07F-7/12(A)

Current IPC: C07F-7/12(A)

Original Abstract: The invention concerns an improved method for obtaining organosilanes comprising the following steps: a redistribution reaction between a chlorinated organohydrogenosilane of formula (1) $(R)a(H)bSiCl_{4-b}$ and an organo-substituted and optionally chlorinated silane of formula (2) $(R')cSiCl_{4-c}$, formulae in which: $a = 1$ or 2 ; $b = 1$ or 2 ; $a + b \leq 3$; $c = 1, 2, 3$ or 4 ; the symbols R and R' are identical or different and represent each a linear or branched $C1-C6$ alkyl radical or a $C6-C12$ aryl radical; said redistribution reaction taking place in the presence of an effective amount of a catalyst consisting of a Lewis acid of formula (3) $M(X)d$ in which: M represents a metal selected among $Ti, Fe, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, B, Sn, Pb, Sb$ and Bi ; X represents a halogen atom; d represents the valency of metal M ; and separation by distillation of the chlorinated organohydrogenosilane resulting from the redistribution. Said method is characterised in that, after redistribution, at least a compound inhibiting the redistribution catalyst is brought in corresponding to the following definitions: it is selected among: (i) a silane of formula $(R1)eSi(OR2)_{4-e}$ (4) in which $R1$ and $R2$ can represent in particular alkyl or aryl radicals and $e = 0, 1, 2$ or 3 ; and (2i) a silicon resin, for example of the MQ, MDQ, TD or MDT type, having $OR4$ terminal groups, in which $R4 = H$, alkyl or aryl, carried by Si atoms of the M, D , and/or T structural units; it is used in proportions such that the ratio: $r = \text{number of metal } M \text{ atom mols brought by the catalyst} / \text{number of mols of groups } OR2 \text{ or } OR4 \text{ brought by the inhibitor}$ is not more than 1 .

Publication No. EP 971933 B1 (Update 200243 E)

Publication Date: 20020703

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANOSILANEN DURCH EINER

REDISTRIBUTIONSREAKTIONEN

METHOD FOR OBTAINING ORGANOSILANES USING A REDISTRIBUTION REACTION

PROCEDE D'OBTENTION D'ORGANOSILANES METTANT EN OEUVRE UNE REACTION DE

REDISTRIBUTION**

Assignee: RHODIA CHIMIE, 25, quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, FR
(RHOD)

Inventor: CARDINAUD, Denis, 10, rue de Delle, F-69100 Villeurbanne, FR
COLIN, Pascale, 3, impasse Marc Seguin, F-69680 Chassieu, FR

Agent: Trolliet, Maurice, RHODIA SERVICES, Direction de la Propriete
Industrielle, CRIT-Carrieres - BP 62, 69192 Saint-Fons Cedex, FR

Language: FR

Application: EP 1998917239 A 19980326 (Local application)

WO 1998FR611 A 19980326 (PCT Application)

Priority: FR 19974019 A 19970327

Related Publication: WO 1998043985 A (Based on OPI patent)

Designated States: (Regional Original) DE FR GB

Original IPC: C07F-7/12(A)

Current IPC: C07F-7/12(A)

Claim:

1. Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Organosilanen, umfassend:

- * eine Redistributions-Reaktion zwischen einem chlorierten Organohydrogensilan der Formel (1) $(R)a(H)bSiCl_{4-a-b}$ und einem organo-substituierten und gegebenenfalls chlorierten Silan der Formel (2) $(R')cSiCl_{4-c}$, wobei in den Formeln $a = 1$ oder 2 ; $b = 1$ oder 2 ; $a + b \leq 3$; $c = 1, 2, 3$ oder 4 sind; die Symbole R und R'

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 761 360

②① N° d'enregistrement national : 97 04019

⑤① Int Cl⁶ : C 07 F 7/14

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.03.97.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.10.98 Bulletin 98/40.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : CARDINAUD DENIS et COLIN PAS-
CALE.

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ PROCÉDE AMÉLIORE D'OBTENTION D'ORGANOSILANES METTANT EN OEUVRE UNE REACTION DE
REDISTRIBUTION.

⑤⑦ Procédé amélioré d'obtention d'organosilanes
comprenant:

- une réaction de redistribution entre un organohydrogé-
nosilane chloré de formule (1) $(R)_a(H)_bSiCl_{4-a-b}$ et un sila-
ne organo-substitué et éventuellement chloré de formule (2)
 $(R')_cSiCl_{4-c}$, formules dans lesquelles:

a = 1 ou 2; 1 ou 2; a + b = 3; c = 1, 2, 3 ou 4; les sym-
boles R et R' sont semblables ou différents et représentent
chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ - C₆ ou un
radical aryle en C₆ - C₁₂; ladite réaction de redistribution se
déroulant en présence d'une quantité efficace d'un cataly-
seur consistant dans un acide de Lewis de formule (3) M (X)
dans laquelle: M représente un métal sélectionné parmi Ti,
Fe, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, B, Sn, Pb, Sb et Bi; X re-
présente un atome d'halogène; d représente la valence du
métal M;

- et une séparation par distillation de l'organohydrogéno-
silane chloré produit par redistribution;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on fait inter-
venir, après la redistribution, au moins un composé inhibi-
teur du catalyseur de redistribution répondant aux
définitions suivantes:

- il est choisi parmi: (i) un silane de formule $(R^1)_e Si$

(OR²)_{4-e} (4) où R¹ et R² peuvent représenter notamment
des radicaux alkyles ou aryles et e = 0, 1, 2 ou 3; et (2i) une
résine silicone, par exemple de type MQ, MDQ, TD ou MDT,
possédant des groupes terminaux OR⁴, où R⁴ = H, alkyle ou
aryle, portés par des atomes de Si des motifs M, D et/ ou T;
- il est utilisé dans des proportions telles que le rapport:

$$r = \frac{\text{nombre de moles d'atome de métal M apportées par le catalyseur}}{\text{nombre de moles de groupes OR}^2 \text{ ou OR}^4 \text{ apportées par l'inhibiteur}}$$

est égal ou inférieur à 1,1.

FR 2 761 360 - A1



PROCEDE AMELIORE D'OBTENTION D'ORGANOSILANES
METTANT EN OEUVRE UNE REACTION DE REDISTRIBUTION

La présente invention a pour objet un procédé amélioré d'obtention
5 d'organosilanes et concerne particulièrement un procédé amélioré d'obtention
d'organosilanes dans lequel intervient une réaction dite de redistribution. Plus
particulièrement, la présente invention concerne un procédé amélioré d'obtention
d'organosilanes dans lequel intervient, une réaction de redistribution entre un
10 organohydrogénosilane chloré et un silane organo-substitué et éventuellement chloré
pour aboutir à un produit comprenant un organohydrogénosilane chloré redistribué, que
l'on extrait du milieu réactionnel par distillation.

Sans que cela ne soit limitatif, la présente invention vise tout spécialement une
réaction de redistribution entre un alkylhydrogénodichlorosilane et un trialkylchlorosilane
pour aboutir à un produit comprenant un dialkylhydrogénochlorosilane redistribué. Ce
15 dialkylhydrogénochlorosilane redistribué est un agent de synthèse particulièrement
apprécié dans des applications très nombreuses et variées, par exemple de préparation
de monomères organosiliciques ou de composés de base plus condensés.

Le dialkylhydrogénochlorosilane est l'un des sous-produits de la synthèse des
alkylchlorosilanes, selon un mode opératoire classique et bien connu qui consiste à faire
20 réagir du chlorure d'alkyle avec du silicium, en présence d'un catalyseur au cuivre, pour
former des alkylchlorosilanes. Dans cette synthèse, le dialkyldichlorosilane est le
principal produit. On obtient aussi, outre le sous-produit dialkylhydrogénochlorosilane
susvisé, des composés du type trialkylchlorosilane, alkyltrichlorosilane et
alkylhydrogénodichlorosilane.

25 Compte-tenu de l'intérêt industriel de ces sous-produits dans la chimie des
silicones, et notamment du dialkylhydrogénochlorosilane comme le
diméthylhydrogénochlorosilane, de nombreuses propositions de mode opératoire
d'obtention de ces sous-produits, ont vu le jour. L'une des seules qui ait fait ces preuves
en la matière, est celle consistant à faire intervenir une réaction de redistribution entre,
30 par exemple, un alkylhydrogénodichlorosilane et un trialkylchlorosilane ou entre un
alkylhydrogénodichlorosilane et un tétraalkylsilane. Cette redistribution conduit aux
dialkylhydrogénochlorosilanes visés, que l'on extrait du milieu réactionnel par distillation.

On connaît dans ce contexte de nombreuses réactions de redistribution des
organosilanes, coupant et redistribuant les liaisons silicium-alkyle, silicium-chlore,
35 silicium-hydrogène, en présence de divers catalyseurs tels que des acides de Lewis. Le

brevet français FR-A-2 119 477 illustre bien cette technique de préparation de dialkylhydrogénosilane par redistribution/distillation. Conformément à l'enseignement de ce brevet, du méthylhydrogénodichlorosilane et du triméthylchlorosilane sont mis à réagir dans un rapport molaire de l'ordre de 0,5 et en présence d'un catalyseur formé par AlCl_3 . Le mélange réactionnel est placé dans un réacteur, sous une pression autogène de l'ordre de $3 \text{ à } 5 \times 10^5 \text{ Pa}$, et maintenu pendant plusieurs heures, à une température de l'ordre de $85 \text{ à } 170^\circ\text{C}$. La Demanderesse a reproduit ce mode opératoire de l'art antérieur et elle a observé que le rendement de la distillation, qui est opérée en fin de procédé pour séparer le diméthylhydrogénosilane redistribué du mélange réactionnel, est anormalement bas et culmine à environ 71 %. Il doit être considéré que de tels résultats ne sont pas satisfaisants sur le plan de la rentabilité industrielle.

Dans cet état de connaissances, l'un des objectifs essentiels de la présente invention consiste en la mise au point d'un procédé amélioré d'obtention d'organosilanes dans lequel intervient une réaction de redistribution entre un organohydrogénosilane chloré et un silane organo-substitué et éventuellement chloré pour aboutir à un produit comprenant un organohydrogénosilane chloré redistribué, que l'on extrait du milieu réactionnel par distillation, lequel procédé se devant d'être caractérisé par des rendements de distillation en produit final visé, l'organohydrogénosilane chloré redistribué, nettement supérieurs à ceux des procédés de redistribution/distillation connus.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer un procédé du type de celui visé ci-dessus et qui soit particulièrement simple à mettre en oeuvre et économique.

Pour pouvoir atteindre tous ces objectifs, et d'autres encore, la Demanderesse a eu le mérite de mettre en évidence un phénomène parasite induit par le catalyseur, au cours de la distillation. En effet, il a pu être démontré que les catalyseurs classiques de redistribution tels que par exemple AlCl_3 , catalysent une réaction de dismutation de l'organohydrogénosilane chloré produit par redistribution. Une telle dismutation entraîne la transformation dudit produit de redistribution en sous-produits du type organohydrogénosilane éventuellement chloré, d'une part, et organosilane chloré, d'autre part. C'est ainsi que, par exemple, Me_2HSiCl est converti en Me_2SiH_2 et en Me_2SiCl_2 , du fait de cette dismutation parasite (l'abréviation Me désigne le radical monovalent CH_3).

Il est clair qu'un tel phénomène ne peut qu'être tout à fait préjudiciable au rendement en organohydrogénosilane chloré redistribué, comme par exemple Me_2HSiCl .

Le mérite de la Demanderesse ne s'est pas limité à cette mise à jour du problème technique existant dans les réactions connues de redistribution/distillation. En effet, de manière tout à fait surprenante et inattendue, elle a également trouvé un moyen de réduire, voir de supprimer, la dismutation parasite, en mettant en oeuvre une inhibition du catalyseur de redistribution, dès lors qu'il a rempli son rôle dans le premier stade du procédé.

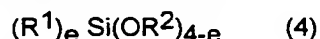
Il s'ensuit que la présente invention concerne un procédé amélioré d'obtention d'organosilanes comprenant :

- une réaction de redistribution entre un organohydrogénosilane chloré de formule (1) $(R)_a(H)_bSiCl_{4-a-b}$ et un silane organo-substitué et éventuellement chloré de formule (2) $(R')_cSiCl_{4-c}$, formules dans lesquelles :
 $a = 1$ ou 2 ; $b = 1$ ou 2 ; $a + b = 3$; $c = 1, 2, 3$ ou 4 ; les symboles R et R' sont semblables ou différents et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_6$ ou un radical aryle en $C_6 - C_{12}$; ladite réaction de redistribution se déroulant en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur consistant dans un acide de Lewis de formule (3) $M(X)_d$ dans laquelle : M représente un métal sélectionné parmi $Ti, Fe, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, B, Sn, Pb, Sb$ et Bi ; X représente un atome d'halogène ; d représente la valence du métal M ;
- et une séparation par distillation de l'organohydrogénosilane chloré produit par redistribution ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on fait intervenir, après la redistribution, au moins un composé inhibiteur du catalyseur de redistribution répondant aux définitions suivantes :

- il est choisi parmi :

- (i) un silane de formule :



dans laquelle :

- les symboles R^1 sont semblables ou différents et représentent chacun : un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_8$, éventuellement substitué par un ou des halogène(s), comme par exemple méthyle (Me), éthyle, propyle, butyle, octyle, 3,3,3-trifluoropropyle ; un radical cycloalkyle en $C_5 - C_8$, comme par exemple cyclohexyle, cycloheptyle ; un radical aryle en $C_6 - C_{12}$ ou aralkyle ayant une partie aryle en $C_6 - C_{12}$ et une partie alkyle en $C_1 - C_4$, éventuellement substitué sur la partie aromatique par un ou plusieurs halogène(s), alkyle(s) en $C_1 - C_3$ et/ou alkoxy en $C_1 - C_3$, comme par exemple phényle, xylyle, tolyle, benzyle, phényléthyle, chlorophényle, dichlorophényle ;
- les symboles R^2 sont semblables ou différents et représentent chacun : un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$; un radical aryle en $C_6 - C_{12}$;

- e est 0, 1, 2 ou 3 ;
 (2i) une résine silicone ayant une viscosité à 25°C au plus égale à 5 000 mPa.s et présentant les particularités suivantes :
 - elle possède dans sa structure des motifs choisis parmi ceux de formules
 5 $(R^3)_3SiO_{0,5}$ (M), $(R^3)_2SiO$ (D), $R^3SiO_{1,5}$ (T) et SiO_2 (Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou un motif Q, formules dans lesquelles les symboles R^3 , semblables ou différents, possèdent principalement les définitions données ci-avant à propos des symboles R^1 ;
 - les proportions des motifs T et/ou Q, exprimées par le nombre de motifs T et/ou Q
 10 pour 100 atomes de silicium, sont supérieures à 10 % ;
 - elle possède encore par molécule des groupes terminaux $-OR^4$ portés par des atomes de silicium des motifs M, D et/ou T où :
 - ⊛ les symboles R^4 , semblables ou différents, représentent chacun un
 15 atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$ ou un radical aryle en $C_6 - C_{12}$,
 - ⊛ les proportions des extrémités $-OR^4$, exprimées par le nombre moyen de ces extrémités pour 1 atome de silicium, varient de 0,2 à 3 ;
 - il est utilisé dans des proportions telles que le rapport :
 20
$$r = \frac{\text{nombre de moles d'atome de métal M apportées par le catalyseur}}{\text{nombre de moles de groupes } OR^2 \text{ ou } OR^4 \text{ apportées par l'inhibiteur}}$$
 est égal ou inférieur à 1,1.
- Conformément à la présente invention, on tire avantage de l'inhibition du
 25 catalyseur de redistribution, dès lors que ce dernier a rempli sa fonction. Cette neutralisation de l'activité catalytique permet de réduire au maximum, voir de supprimer, les réactions parasites de dismutation, qui intervenaient traditionnellement lors de la distillation. Ainsi, les organohydrogénosilanes chlorés redistribués visés sont produits, en fin de distillation, avec de meilleurs rendements qu'auparavant.
- 30 Un autre effet très avantageux est observable quand le composé inhibiteur est utilisé, et il s'agit là d'une modalité préférée de mise en oeuvre de la présente invention, dans des proportions telles que le rapport r mentionné ci-avant est situé très précisément dans l'intervalle allant de 0,4 à 1,1.
- Cet autre effet très avantageux consiste dans l'élimination de l'apparition et du
 35 dépôt de matériaux solides dans les culots de distillation qui présentent alors un aspect

homogène. Dans le cas de l'absence de composé inhibiteur ou dans le cas de l'emploi de proportions insuffisantes de composé inhibiteur (correspondant à des valeurs de r supérieures à 1,1) ou dans le cas de l'emploi de proportions trop importantes de composé inhibiteur (correspondant à des valeurs de r inférieures à 0,4), on est conduit à des culots de distillation qui présentent alors un aspect biphasique du fait de l'apparition et du dépôt de matériaux solides. La Demanderesse pense que ces matériaux solides peuvent être : des particules de catalyseur dans le cas de l'emploi de proportions insuffisantes de composé inhibiteur ; des cristaux amorphes d'un complexe formé à partir du catalyseur et du composé silicone inhibiteur dans le cas de l'emploi de proportions trop importantes de composé inhibiteur.

Des exemples de composés silicones inhibiteurs qui conviennent bien sont :

- à titre des silanes (i) : les alkoxysilanes de formule (4) dans laquelle :
 - les symboles R^1 , identiques, représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$ ou un radical phényle ;
 - les symboles R^2 , identiques, représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_3$;
 - $e = 1$ ou 2 ;
- à titre des résines (2i) : les résines ayant une viscosité à 25°C au plus égale à $1\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ de type MQ, MDQ, TD et MDT dans la structure desquelles :
 - les symboles R^3 des motifs M, D et T sont semblables ou différents et représentent chacun un radical alkyle linéaire en $C_1 - C_4$;
 - les proportions des motifs T et/ou Q sont supérieures à 30 % ;
 - il y a des groupes terminaux $-\text{OR}^4$ où le symbole R^4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire en $C_1 - C_2$ (les radicaux alkoxy, quand il y en a plusieurs, étant identiques entre eux) et où les proportions desdites extrémités varient de 0,3 à 2.

Les composés silicones inhibiteurs qui conviennent tout spécialement bien sont :

- les alkoxysilanes (i) répondant aux formules suivantes :

$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OMe})_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OMe})_2$
$\text{MeSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
- les résines (2i) de type TD dans la structure desquelles :
 - les symboles R^3 des motifs D sont des radicaux méthyles, tandis que les symboles R^3 des motifs T sont des radicaux n-propyles ;
 - les proportions des motifs T, exprimées par le nombre de motifs T pour 100 atomes de silicium, se situent dans l'intervalle allant de 40 à 65 % et celles des motifs D, exprimées par le nombre de motifs D pour 100 atomes de silicium, se situent dans l'intervalle allant de 60 à 35 % ;

- les groupes terminaux $-OR^4$, où le symbole R^4 représente un radical éthyle, sont portés par des atomes de silicium des motifs D et T et sont présents dans les proportions allant de 0,3 à 0,5.

5 Les acides de Lewis qui sont mis en oeuvre comme catalyseurs dans le présent procédé sont de préférence des chlorures et des bromures.

Des exemples de catalyseurs qui conviennent bien sont : $TiCl_4$, $FeCl_3$, $CuCl$, $AgCl$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_2$, $BiCl_3$ et leurs divers mélanges. Le catalyseur qui convient tout spécialement bien est $AlCl_3$.

10 Les catalyseurs sont utilisés dans des proportions pondérales allant en général de 0,1 à 10 % et, de préférence, de 0,5 à 5 % par rapport au poids total des silanes de formules (1) et (2) chargés au départ. Des proportions pondérales qui sont tout spécialement préférées, sont celles allant de 1 à 4 % par rapport à la même référence.

15 Un autre paramètre important du procédé selon l'invention tient au moment de l'introduction du composé silicone inhibiteur. En tout état de cause, il est préférable que celui-ci soit introduit lorsque la réaction de redistribution est terminée.

Sachant par ailleurs que la réaction de redistribution s'effectue généralement à des températures comprises entre 50°C et 200°C - avantageusement sous pression autogène - et que l'on refroidit ensuite le milieu réactionnel avant distillation, il est possible de prévoir l'introduction du composé inhibiteur :

- 20
- soit à la température de redistribution, avant refroidissement,
 - soit après retour du milieu réactionnel à cette température de refroidissement,
 - soit avant et après ledit refroidissement.

Dans ce contexte, les deux modes préférés de mise en oeuvre du procédé selon l'invention sont donnés ci-après.

25 Selon un premier mode :

- 30
- on effectue la réaction de redistribution à une température comprise entre 50°C et 200°C, de préférence entre 80°C et 150°C, avantageusement sous pression autogène,
 - on refroidit ensuite le milieu réactionnel à une température inférieure à 40°C, de préférence à 30° C et, plus préférentiellement encore, comprise entre 10°C et 30°C,
 - on introduit alors le composé silicone inhibiteur,
 - et l'on sépare enfin, par distillation, l'organohydrogénosilane chloré visé, produit par redistribution.

Selon un deuxième mode de mise en oeuvre :

- 35
- on effectue la redistribution à une température comprise entre 50°C et 200°C, de préférence entre 80°C et 150°C, avantageusement sous pression autogène,
 - on introduit le composé silicone inhibiteur, de sorte que l'on interrompt la redistribution,

- on refroidit ensuite le milieu réactionnel à une température inférieure à 40°C, de préférence à 30°C et, plus préférentiellement encore, comprise entre 10°C et 30°C,
- et l'on sépare enfin, par distillation, l'organohydrogénosilane chloré visé.

En ce qui concerne les paramètres du procédé (durée, température, pression), on précisera, pour fixer les idées, qu'il est très avantageux que la température de redistribution soit, par exemple, de l'ordre de 90°C à 120°C, tandis que la pression idéale s'établit autour de $3 \text{ à } 5 \times 10^5 \text{ Pa}$. La durée de la réaction de redistribution dépend de la stoechiométrie de la réaction, de même que de la température. A titre d'exemple, il est possible d'indiquer qu'elle sera de l'ordre de 1 à 3 heures.

Avant d'effectuer l'introduction d'inhibiteur, on provoque, au besoin, le retour à la pression atmosphérique du milieu réactionnel, par exemple par dégazage.

La vitesse d'introduction du composé silicone inhibiteur n'est pas critique et elle peut s'effectuer, selon la quantité à introduire, sur une période courte allant par exemple d'une minute à plusieurs minutes ou sur une période plus longue allant par exemple d'une dizaine de minutes à plusieurs dizaines de minutes. L'incorporation du composé inhibiteur entraîne généralement une légère élévation de température.

L'étape qui suit est donc la distillation sous pression atmosphérique de préférence, ce qui conduit à un distillat contenant l'organohydrogénosiloxane chloré de redistribution souhaité et un culot de distillation biphasique ou homogène, selon la quantité de composé silicone inhibiteur mise en oeuvre.

En ce qui concerne les deux types de silanes admis à réagir, c'est-à-dire l'organohydrogénosilane chloré de formule (1) et le silane organo-substitué et éventuellement chloré de formule (2), on fera noter que les symboles R et R' peuvent être choisis, par exemple, parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, phényle, naphtyle et diphényle.

De préférence les symboles R et R' sont semblables ou différents et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_3$ ou un radical phényle.

En tout état de cause, les symboles R et R', qui sont tout spécialement préférés, sont semblables ou différents et représentent chacun un méthyle ou un phényle.

Le procédé selon la présente invention s'applique bien à la mise en oeuvre d'une réaction de redistribution entre l'organohydrogénosilane chloré (1) de formule $RHSiCl_2$ et le silane organo-substitué et chloré (2) de formule R'_3SiCl (dans ce cas $a = 1$, $b = 1$ et $c = 3$), formules dans lesquelles les symboles R et R' ont les significations générales données ci-avant, dans la présentation de l'invention, à propos des formules (1) et (2).

Le procédé selon la présente invention s'applique tout particulièrement bien à la mise en oeuvre d'une réaction de redistribution entre l'organohydrogénosilane chloré (1) de formule $RHSiCl_2$ et le silane organo-substitué et chloré (2) de formule R'_3SiCl (dans ce cas $a = 1$, $b = 1$ et $c = 3$), formules dans lesquelles les symboles R et R' sont

semblables ou différents et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_3$ ou un radical phényle.

Le procédé selon la présente invention s'applique tout spécialement bien à la mise en oeuvre d'une réaction de redistribution entre l'organohydrogénosilane chloré (1) de
5 formule $RHSiCl_2$ et le silane organo-substitué et chloré (2) de formule R'_3SiCl , formules dans lesquelles les symboles R et R' sont semblables ou différents et représentent chacun un radical méthyle ou phényle.

De façon générale, dans la conduite du procédé selon la présente invention, le réactif de type organohydrogénosilane chloré de formule (1) peut être présent dans le
10 milieu de la réaction de redistribution à raison d'au moins 10 % en mole par rapport au mélange : organohydrogénosilane chloré de formule (1) + silane organo-substitué et éventuellement chloré de formule (2).

De préférence, le rapport molaire :

15 organohydrogénosilane chloré de formule (1)

silane organo-substitué de formule (2)

est compris entre 0, 1 et 2. De manière encore plus préférentielle, ce rapport molaire est compris entre 0,2 et 1,2 et très avantageusement entre 0,3 et 1.

20 Dans le cadre de la réaction de redistribution, à la mise en oeuvre de laquelle le procédé selon l'invention s'applique tout spécialement bien, faisant intervenir par exemple $MeHSiCl_2$ et Me_3SiCl à titre des silanes (1) et (2) de départ, on récupère in fine un organohydrogénosilane chloré produit par redistribution consistant en Me_2HSiCl , et le composé Me_2SiCl_2 . A noter que ce silane Me_2SiCl_2 est essentiellement un produit de
25 la réaction de redistribution, mais il peut aussi provenir, quand elle a lieu, de la réaction parasite de dismutation dont on parle ci-avant où une partie du silane redistribué Me_2HSiCl est convertie en Me_2SiH_2 et Me_2SiCl_2 .

Le procédé selon l'invention permet d'accroître de manière notable les rendements en organohydrogénosilane chloré redistribué (par exemple Me_2HSiCl), tout en
30 simplifiant les procédures opératoires de synthèse (redistribution / distillation).

Les dispositifs utilisés pour la mise en oeuvre du procédé sont des appareillages classiques de génie chimique, parfaitement à la portée de l'homme du métier.

Les exemples qui suivent, permettront de mieux comprendre toutes les variantes et les avantages (processabilité) du procédé selon l'invention, en mettant en exergue,
35 par des tests comparatifs, les gains de rendement obtenus.

EXEMPLES

A) Composés silicones inhibiteurs mis en oeuvre :

- SIL 1 : alkoxysilane de formule : $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$;
- SIL 2 : alkoxysilane de formule : $MeSi(OC_2H_5)_3$.

5

B) Mode opératoire :

I) Essais sans blocage de catalyseur :

Exemple comparatif

- 10 Dans un réacteur en inox de 750 ml préalablement purgé à l'azote on charge sous agitation 320 g de Me_3SiCl et 171 g $MeHSiCl_2$ pour obtenir un rapport molaire MeH/Me_3 égal à 0,505. Le catalyseur, soit 15 g de chlorure d'aluminium anhydre, est ajouté à ce mélange. Le réacteur est fermé et la pression est ajustée à 10×10^5 Pa avec de l'azote, puis à la valeur de la pression atmosphérique. L'agitation est assurée par une turbine
- 15 cavitatrice. La vitesse d'agitation est fixée à 1500 tours/min. On chauffe à $100^\circ C$, la pression s'établit autour de $4 \text{ à } 5 \times 10^5$ Pa. La température est maintenue à $100^\circ C$ pendant 2 heures. Le réacteur est refroidi à $20^\circ C$ et la pression résiduelle de $1,5 \text{ à } 2 \times 10^5$ Pa est éliminée par dégazage. 473 g du mélange réactionnel contenant 68,6 g de $Me_2H SiCl$ et 3 % en poids de chlorure d'aluminium sont séparés par distillation sous
- 20 pression atmosphérique. On obtient un distillat contenant le diméthylhydrogéo-chlorosilane et un culot de distillation hétérogène avec $AlCl_3$ en suspension.

Les distillats et culots sont analysés par chromatographie phase vapeur. $Me_2H SiCl$ dans distillat : 48,4 g.

25 II) Essais avec blocage de catalyseur :

Exemple 1

- 30 Dans un réacteur en inox de 750 ml préalablement purgé à l'azote on charge sous agitation 320 g de Me_3SiCl et 171 g $MeHSiCl_2$ pour obtenir un rapport molaire MeH/Me_3 égal à 0,505.

Le catalyseur, soit 15 g de chlorure d'aluminium anhydre, est ajouté à ce mélange. Le réacteur est fermé et la pression est ajustée à 10×10^5 Pa avec de l'azote, puis à la pression atmosphérique. L'agitation est assurée par une turbine cavitatrice. La vitesse d'agitation est fixée à 1500 tours/min. On chauffe à $100^\circ C$, la pression s'établit autour

35 de $4 \text{ à } 5 \times 10^5$ Pa. La température est maintenue à $100^\circ C$ pendant 2 heures. On introduit ensuite dans le réacteur 30 g de composé inhibiteur SIL 1 sur une période de 2 minutes environ. Le réacteur est ensuite refroidi à $20^\circ C$. La pression résiduelle de

1,5 à 2×10^5 Pa est éliminée par dégazage. 500 g de mélange réactionnel contenant 68,6 g de $\text{Me}_2\text{H SiCl}$ et le catalyseur inactif sont séparés par distillation sous pression atmosphérique. On obtient un distillat contenant le diméthylhydrogénochlorosilane et un culot de distillation biphasique homogène.

- 5 Les distillats et culots sont analysés par chromatographie phase vapeur.
 $\text{Me}_2\text{H SiCl}$ dans distillat : 68 g.

Exemple 2

- 10 Dans un réacteur en inox de 750 ml préalablement purgé à l'azote on charge sous agitation 320 g de Me_3SiCl et 171 g MeHSiCl_2 pour obtenir un rapport molaire MeH/Me_3 égal à 0,505.

- Le catalyseur, soit 15 g de chlorure d'aluminium anhydre, est ajouté à ce mélange. Le réacteur est fermé et la pression est ajustée à 10×10^5 Pa avec de l'azote, puis à la pression atmosphérique. L'agitation est assurée par une turbine cavitatrice. La vitesse
15 d'agitation est fixée à 1500 tours/min. On chauffe à 100°C , la pression s'établit autour de 4 à 5×10^5 Pa. La température est maintenue à 100°C pendant 2 heures. On introduit dans le réacteur 15 g de composé inhibiteur SIL 1 sur une période de 2 minutes environ. Le réacteur est ensuite refroidi à 20°C . La pression résiduelle de $1,5$ à
20 2×10^5 Pa est éliminée par dégazage. 485 g de mélange réactionnel contenant 68 g de $\text{Me}_2\text{H SiCl}$ et le catalyseur inactif sont séparés par distillation sous pression atmosphérique. On obtient un distillat contenant le diméthylhydrogénochlorosilane et un culot de distillation homogène.

- Les distillats et culots sont analysés par chromatographie phase vapeur.
 $\text{Me}_2\text{H SiCl}$ dans distillat : 65,2 g.

25

Exemple 3

- Dans un réacteur en inox de 750 ml préalablement purgé à l'azote on charge sous agitation 320 g de Me_3SiCl et 171 g MeHSiCl_2 pour obtenir un rapport molaire MeH/Me_3 égal à 0,505.

- 30 Le catalyseur, soit 15 g de chlorure d'aluminium anhydre, est ajouté à ce mélange. Le réacteur est fermé et la pression est ajustée à 10×10^5 Pa avec de l'azote, puis à la pression atmosphérique. L'agitation est assurée par une turbine cavitatrice. La vitesse d'agitation est fixée à 1500 tours/min. On chauffe à 100°C , la pression s'établit autour de 4 à 5×10^5 Pa. La température est maintenue à 100°C pendant 2 heures. On
35 introduit dans le réacteur 6,7 g de composé inhibiteur SIL 2 sur une période de 2 minutes environ. Le réacteur est ensuite refroidi à 20°C . La pression résiduelle de $1,5$ à 2×10^5 Pa est éliminée par dégazage. 477 g de mélange réactionnel contenant 68,5 g de $\text{Me}_2\text{H SiCl}$ et le catalyseur inactif sont séparés par distillation sous pression

atmosphérique. On obtient un distillat contenant le diméthylhydrogénosilane et un culot de distillation homogène.

Les distillats et culots sont analysés par chromatographie phase vapeur.

Me₂H SiCl dans distillat : 56 g.

5

Exemple 4

Dans un réacteur en inox de 750 ml préalablement purgé à l'azote on charge sous agitation 320 g de Me₃SiCl et 171 g MeHSiCl₂ pour obtenir un rapport molaire MeH/Me₃ égal à 0,505.

10 Le catalyseur, soit 15 g de chlorure d'aluminium anhydre, est ajouté à ce mélange.

Le réacteur est fermé et la pression est ajustée à 10×10^5 Pa avec de l'azote, puis à la pression atmosphérique. L'agitation est assurée par une turbine cavitatrice. La vitesse d'agitation est fixée à 1500 tours/min. On chauffe à 100°C, la pression s'établit autour de $4 \text{ à } 5 \times 10^5$ Pa. La température est maintenue à 100°C pendant 2 heures. On

15 introduit dans le réacteur 15 g de composé inhibiteur SIL 2 sur une période de 2 minutes environ. Le réacteur est ensuite refroidi à 20°C. La pression résiduelle de $1,5 \text{ à } 2 \times 10^5$ Pa est éliminée par dégazage. 486 g de mélange réactionnel contenant 68,3 g de Me₂H SiCl et le catalyseur inactif sont séparés par distillation sous pression atmosphérique. On obtient un distillat contenant le diméthylhydrogénosilane et un
20 culot de distillation homogène.

Les distillats et culots sont analysés par chromatographie phase vapeur.

Me₂H SiCl dans distillat : 68 g.

25 Le tableau I qui suit récapitule les résultats obtenus. Le RR représente le rendement de la distillation.

Exemples	Catalyseur AlCl ₃		Inhibiteur			Me ₂ HSiCl	Aspect culot
	Poids (g)	Mole d'atome d'Al	Nature inhibiteur	Poids (g)	Mole de groupes OR ²		
Ex. comparatif 1	15	0,112	néant			70,6	B
Exemple 1	15	0,112	SIL 1	30	0,220	99,1	H
Exemple 2	15	0,112	SIL 1	15	0,110	95,9	H
Exemple 3	15	0,112	SIL 2	6,7	0,114	81,8	H
Exemple 4	15	0,112	SIL 2	15	0,252	99,6	H

(*) rendement de la distillation en %

REVENDECATIONS

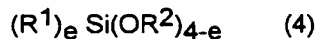
1.- Procédé amélioré d'obtention d'organosilanes comprenant :

- une réaction de redistribution entre un organohydrogénosilane chloré de formule (1)
 5 $(R)_a (H)_b SiCl_{4-a-b}$ et un silane organo-substitué et éventuellement chloré de
 formule (2) $(R')_c SiCl_{4-c}$, formules dans lesquelles :
 $a = 1$ ou 2 ; $b = 1$ ou 2 ; $a + b = 3$; $c = 1, 2, 3$ ou 4 ; les symboles R et R' sont
 semblables ou différents et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié
 en $C_1 - C_6$ ou un radical aryle en $C_6 - C_{12}$; ladite réaction de redistribution se
 10 déroulant en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur consistant dans un
 acide de Lewis de formule (3) $M(X)_d$ dans laquelle : M représente un métal
 sélectionné parmi Ti, Fe, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, B, Sn, Pb, Sb et Bi ; X
 représente un atome d'halogène ; d représente la valence du métal M ;
- et une séparation par distillation de l'organohydrogénosilane chloré produit par
 15 redistribution ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on fait intervenir, après la redistribution, au
 moins un composé inhibiteur du catalyseur de redistribution répondant aux définitions
 suivantes :

- il est choisi parmi :

- 20 (i) un silane de formule :



dans laquelle :

- les symboles R^1 sont semblables ou différents et représentent chacun : un atome
 d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_8$, éventuellement
 25 substitué par un ou des halogène(s) ; un radical cycloalkyle en $C_5 - C_8$; un radical
 aryle en $C_6 - C_{12}$ ou aralkyle ayant une partie aryle en $C_6 - C_{12}$ et une partie alkyle
 en $C_1 - C_4$, éventuellement substitué sur la partie aromatique par un ou plusieurs
 halogène(s), alkyle(s) en $C_1 - C_3$ et/ou alkoxy en $C_1 - C_3$;
- les symboles R^2 sont semblables ou différents et représentent chacun : un radical
 30 alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$; un radical aryle en $C_6 - C_{12}$;
- e est 0, 1, 2 ou 3 ;

(2i) une résine silicone ayant une viscosité à $25^\circ C$ au plus égale à

5 000 mPa.s et présentant les particularités suivantes :

- elle possède dans sa structure des motifs choisis parmi ceux de formules
 35 $(R^3)_3 SiO_{0,5}$ (M), $(R^3)_2 SiO$ (D), $R^3 SiO_{1,5}$ (T) et SiO_2 (Q), l'un au moins de ces
 motifs étant un motif T ou un motif Q, formules dans lesquelles les symboles R^3 ,

semblables ou différents, possèdent principalement les définitions données ci-avant à propos des symboles R^1 ;

- les proportions des motifs T et/ou Q, exprimées par le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium, sont supérieures à 10 % ;
- 5 • elle possède encore par molécule des groupes terminaux $-OR^4$ portés par des atomes de silicium des motifs M, D et/ou T où :
 - ⊗ les symboles R^4 , semblables ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$ ou un radical aryle en $C_6 - C_{12}$,
 - 10 ⊗ les proportions des extrémités $-OR^4$, exprimées par le nombre moyen de ces extrémités pour 1 atome de silicium, varient de 0,2 à 3 ;
- il est utilisé dans des proportions telles que le rapport :

$$r = \frac{\text{nombre de moles d'atome de métal M apportées par le catalyseur}}{\text{nombre de moles de groupes } OR^2 \text{ ou } OR^4 \text{ apportées par l'inhibiteur}}$$

15 est égal ou inférieur à 1,1.

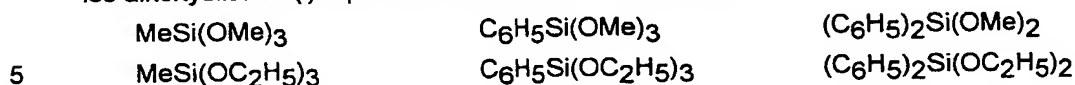
- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé silicone
- 20 inhibiteur est utilisé dans des proportions telles que r est situé dans l'intervalle allant de 0,4 à 1,1.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les composés silicones inhibiteurs sont :

- 25 - à titre des silanes (i) : les alkoxy-silanes de formule (4) dans laquelle :
 - les symboles R^1 , identiques, représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$ ou un radical phényle ;
 - les symboles R^2 , identiques, représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_3$;
 - 30 • $e = 1$ ou 2 ;
- à titre des résines (2i) : les résines ayant une viscosité à 25°C au plus égale à 1 000 mPa.s de type MQ, MDQ, TD et MDT dans la structure desquelles :
 - les symboles R^3 des motifs M, D et T sont semblables ou différents et représentent chacun un radical alkyle linéaire en $C_1 - C_4$;
 - 35 • les proportions des motifs T et/ou Q sont supérieures à 30 % ;
 - il y a des groupes terminaux $-OR^4$ où le symbole R^4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire en $C_1 - C_2$ et où les proportions desdites extrémités varient de 0,3 à 2.

4.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les composés silicones inhibiteurs sont :

- les alkoxysilanes (i) répondant aux formules suivantes :



- les résines (2i) de type TD dans la structure desquelles :

- les symboles R^3 des motifs D sont des radicaux méthyles, tandis que les symboles R^3 des motifs T sont des radicaux n-propyles ;
- les proportions des motifs T, exprimées par le nombre de motifs T pour 100 atomes de silicium, se situent dans l'intervalle allant de 40 à 65 % et celles des motifs D, exprimées par le nombre de motifs D pour 100 atomes de silicium, se situent dans l'intervalle allant de 60 à 35 % ;
- les groupes terminaux $-\text{OR}^4$, où le symbole R^4 représente un radical éthyle, sont portés par des atomes de silicium des motifs D et T et sont présents dans les proportions allant de 0,3 à 0,5.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les acides de Lewis qui sont mis en oeuvre comme catalyseurs sont des chlorures et des bromures.

6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le catalyseur est pris dans le groupe formé par TiCl_4 , FeCl_3 , CuCl , AgCl , ZnCl_2 , AlCl_3 , SnCl_2 , BiCl_3 et leurs divers mélanges.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur est utilisé dans des proportions pondérales allant de 0,1 à 10 % par rapport au poids total des silanes de formules (1) et (2) chargés au départ.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que :

- on effectue la réaction de redistribution à une température comprise entre 50°C et 200°C , avantageusement sous pression autogène,
- on refroidit ensuite le milieu réactionnel à une température inférieure à 40°C ,
- on introduit alors le composé silicone inhibiteur,
- et l'on sépare enfin, par distillation, l'organohydrogénosilane chloré visé, produit par redistribution.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que :

- on effectue la redistribution à une température comprise entre 50°C et 200°C, avantageusement sous pression autogène,
- 5 • on introduit le composé silicone inhibiteur, de sorte que l'on interrompt la redistribution,
- on refroidit ensuite le milieu réactionnel à une température inférieure à 40°C,
- et l'on sépare enfin, par distillation, l'organohydrogénosilane chloré visé.

10 10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, s'agissant des deux types de silanes admis à réagir, c'est-à-dire l'organohydrogénosilane chloré de formule (1) et le silane organo-substitué et éventuellement chloré de formule (2), les symboles R et R' sont semblables ou
15 différents et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ - C₃ ou un radical phényle.

11.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on réalise une réaction de redistribution entre l'organohydrogénosilane chloré (1) de formule RHSiCl_2 et le silane organo-substitué et chloré (2) de formule $\text{R}'_3\text{SiCl}$ (dans ce
20 cas $a = 1$, $b = 1$ et $c = 3$).

12.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le rapport molaire :

25
$$\frac{\text{organohydrogénosilane chloré de formule (1)}}{\text{silane organo-substitué de formule (2)}}$$

est compris entre 0, 1 et 2.

30

35

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2761360

N° d'enregistrement
national

FA 541473
FR 9704019

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendication concernée de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	FR 2 119 477 A (GENERAL ELECTRIC CO.) * le document en entier *	1-12
A	EP 0 652 221 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO.) * le document en entier *	1-12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
2 décembre 1997		Beslier, L
<p style="text-align: center;">CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire </p> <p> T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons </p> <p style="text-align: right;">& : membre de la même famille, document correspondant</p>		